

10/524880

PCT/JP03/10585

REC'D 12 SEP 2003
WIPO PCT日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JP03/10585

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月22日

出願番号
Application Number: 特願2002-241905
[ST. 10/C]: [JP2002-241905]

出願人
Applicant(s): 帝人株式会社

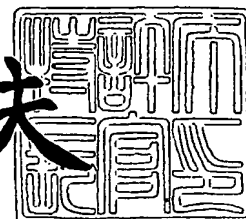
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年 8月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3067441

【書類名】 特許願

【整理番号】 P36050

【提出日】 平成14年 8月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 2/16

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 西川 聡

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 本元 博行

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 大道 高弘

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムをドーピング・脱ドーピング可能な材料を負極に用い、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として正極に用い、非水系電解液を電解液として用いるリチウムイオン二次電池において、

(1) セパレータが不織布を内包しており、電解液に膨潤し該電解液を保持する有機高分子からなる多孔膜であり

(2) 該不織布は、平均膜厚が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付け $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、透気度(JIS P8117)10秒以下、 25°C におけるマクミラン数10以下、マクミラン数 \times 平均膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、

(3) 該セパレータは、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付け $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 、透気度(JIS P8117)60秒以下であり、かつ

(4) 正極活物質中に含まれる総リチウム量を電気量換算したものを Q_p (mAh/mg)、正極中に含まれるリチウムのうち充放電反応に利用する電気量換算したリチウム量を Q_{pr} (mAh/mg)、負極中にドーピング可能なリチウム量を電気量換算したものを Q_n (mAh/mg)、セパレータの過充電防止機能特性値を q_m (mAh/cm^2)とし、正極活物質重量を W_p (mg/cm^2)、負極活物質重量を W_n (mg/cm^2)とした時、該リチウムイオン二次電池が、

【数1】

$$[\text{式1}] \quad Q_{pr} W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p$$

を満たすことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 該正極活物質が LiMO_2 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、Mの組成の $1/3$ 以上はコバルトまたはニッケルであることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 該正極活物質が LiM_2O_4 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、Mの組成の $1/3$ 以上はマンガンであることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 該正極活物質が、ニッケル酸リチウムであること特徴とする

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】 該正極活物質がマンガン酸リチウムであることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】 該正極活物質がマンガン酸リチウムとニッケル酸リチウムからなること特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】 該セパレータの過充電防止機能特性値 q_m が $0.1 \sim 1.5$ mA h / cm^2 の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 いずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】 該セパレータの過充電防止機能特性値 q_m が $0.1 \sim 1.0$ mA h / cm^2 の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 いずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得るリチウムイオン二次電池に関する。特に過充電時の安全性確保に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質に用い、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料を負極活物質に用い、電解液に非水系電解液を用いるリチウムイオン二次電池は他の二次電池に比べ高エネルギー密度を有するという特徴をもつ。この特徴は軽量化・小型化といった携帯電子機器の要求に合っており、このためリチウムイオン二次電池は携帯電話・ノートパソコン等の携帯電子機器の電源として広く普及することとなった。

【0003】

現状の一般的なりチウムイオン二次電池は正極活物質にコバルト酸リチウム、負極活物質に炭素材料を用いているが、リチウムイオン二次電池の高性能化を目的に新たな活物質の開発が盛んに行われている。特に正極活物質はコバルトが希少金属であるという要因等からそれにかわる活物質の検討は盛んであり、その中

でもニッケル酸リチウム系やマンガン酸リチウム系は有力な候補と言われている。
。

【0004】

リチウムイオン二次電池の問題点は安全性であり、特に過充電時の安全性確保は最大の課題である。コバルト酸リチウムに比べニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウムは総リチウム含有量に対する充放電に用いるリチウムの割合が高いため、過充電時の安全性確保は今まで以上に重要な課題となってくる。

【0005】

現状では保護回路による安全性確保が一般的である。しかし、この方法は高コストであるだけでなく、保護回路が壊れる場合を想定すると本質的に安全とはいえない方法である。このような背景から低コストでかつ本質的に安全な過充電対策が要望されている。

【0006】

過充電防止に関する技術としては、レドックスシャトルを用いる技術が特許第3259436号明細書等で提案されている。しかしこの技術では、レドックスシャトルの拡散が律速となり高電流密度での過充電防止が課題となっている。

【0007】

本発明者らは、WO01/67536で過充電時に負極表面に析出するリチウム種を介した過充電防止技術及びそれを実現するためのセパレータを提案している。この技術は高電流密度での過充電防止というレドックスシャトルの課題を解決し、実用的な電流密度以上においても過充電時の安全性を確保できることを示した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らがWO01/67536にて提案した過充電防止に関する技術は正極活物質中に含まれる充放電反応に利用しないリチウムを用いるものである。このため、充放電反応に利用しないリチウムを比較的多く含む正極活物質であるコバルト酸リチウムにおいては有効に機能する。しかし、例えば充放電に利用しないリチウムが極めて少ないマンガン酸リチウムの系では有効ではないという課題

があった。

【0009】

特開 2002-42867 号公報に、本発明者らの前記発明と類似の技術を用い、正極に対する負極の容量比を 0.6 以上 0.95 以下に規制することで上記の課題を解決する試みが提案されている。しかしながら容量比が 0.9 以上 1.1 以下程度である一般的な現状のリチウムイオン二次電池の電極構成では特に問題にならないが、實際上容量比が 0.8 以下と極めて低い電極構成にこのような技術を適用しようとする、満充電する前に過充電防止機能が発現してしまい充電不良現象を引き起こす可能性が高くなり実用的ではなく、このような方法で上記の課題を解決することは困難である。ただし、セパレータをリチウム種透過性が低い（負極上に析出したリチウム種が正極表面近傍に達し難い）ようにセパレータを設計することで充電不良現象を回避することもできるが、この場合は多量のリチウム種が負極表面及びセパレータ中に存在するのでサイクル特性が好ましくない等のまた別の課題が生じる。

【0010】

そこで本発明は、充放電に利用しないリチウム量が少ない正極活物質であるマンガ酸リチウムやニッケル酸リチウムの系でもリチウム種を介した過充電防止機能を有効に発現させて、過充電時の安全性確保が可能となるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らが上記の課題を解決するために検討した結果、リチウムイオン二次電池の正極・負極活物質重量バランス及びセパレータの過充電防止機能特性値をコントロールすることで解決できることを見出し、本発明に至った。リチウムイオン二次電池の正極・負極活物質重量バランス及びセパレータの過充電防止機能特性値をコントロールするとはすなわち前記各数値を以下の〔式 1〕に合致するように設定することを意味し、〔式 1〕を満たすようにリチウムイオン二次電池を設計しなければ有効にリチウム種を介した過充電防止機能は得られない。特に、マンガ酸リチウムやニッケル酸リチウムのような充放電に利用しないリチウ

ム量が少ない正極活物質の場合は、従来のリチウムイオン二次電池の構成で〔式1〕を満たすことはない。また、このような正極活物質系を用いた場合はセパレータの過充電防止機能特性値も小さい方が設計の上で好適となる。

【0012】

すなわち本発明は上記の課題を解決するために、リチウムをドーピング・脱ドーピング可能な材料を負極に用い、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として正極に用い、非水系電解液を電解液として用いるリチウムイオン二次電池において、

(1) セパレータが不織布を内包しており、電解液に膨潤し該電解液を保持する有機高分子からなる多孔膜であり

(2) 該不織布は、平均膜厚が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付け $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、透気度(JIS P8117) 10秒以下、 25°C におけるマクミラン数10以下、マクミラン数 \times 平均膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以下であり

(3) 該セパレータは、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付け $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 、透気度(JIS P8117) 60秒以下であり、かつ

(4) 正極活物質中に含まれる総リチウム量を電気量換算したものを Q_p (mA h/mg)、正極中に含まれるリチウムのうち充放電反応に利用する電気量換算したリチウム量を Q_{pr} (mA h/mg)、負極中にドーピング可能なリチウム量を電気量換算したものを Q_n (mA h/mg)、セパレータの過充電防止機能特性値を Q_m (mA h/cm²) とし、正極活物質重量を W_p (mg/cm²)、負極活物質重量を W_n (mg/cm²) とした時、該リチウムイオン二次電池が、

【0013】

【数2】

$$[\text{式1}] \quad Q_{pr} W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p$$

を満たすことを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。さらに、本発明は上記発明に加えて以下の発明も含む。

①該正極活物質が LiMO_2 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、Mの組成の $1/3$ 以上はコバルト及びニッケルであることを特徴とする上記発明記載のリチウムイオン二次電池。

②該正極活物質が LiM_2O_4 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、M

の組成の1/3以上はマンガンであることを特徴とする上記発明記載のリチウムイオン二次電池。

③該正極活物質が、ニッケル酸リチウムであることを特徴とする上記発明記載のリチウムイオン二次電池。

④該正極活物質が、マンガン酸リチウムであることを特徴とする上記発明記載のリチウムイオン二次電池。

⑤該正極活物質が、ニッケル酸リチウムとマンガン酸リチウムからなることを特徴とする上記発明記載のリチウムイオン二次電池。

⑥該セパレータの過充電防止機能特性値 q_m が $0.1 \sim 1.5 \text{ mA h / cm}^2$ の範囲であることを特徴とする上記発明及び①～⑤いずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

⑦該セパレータの過充電防止機能特性値 q_m が $0.1 \sim 1.0 \text{ mA h / cm}^2$ の範囲であることを特徴とする上記発明及び①～⑤いずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の内容について説明する。

【0015】

本発明のリチウムイオン二次電池に用いるセパレータは、不織布を内包し、電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなる多孔膜であり、該不織布は平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付け $6 \sim 20 \text{ g / m}^2$ 、透気度 (JIS P8117) 10秒以下、 25°C におけるマクミラン数10以下、平均膜厚×マクミラン数 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、該セパレータは平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付け $10 \sim 25 \text{ g / m}^2$ 、透気度 (JIS P8117) 60秒以下である。このようなセパレータはWO01/67536に記載したような過充電防止機能を有する。

【0016】

この過充電防止機能を発現させるのに重要な要素はセパレータのモロホロジーであり、透気度 (JIS P8117) が指標になり、これが60秒以下であることが好ましい。さらに好ましくは30秒以下である。このような透気度 (J I

S P 8 1 1 7) を実現するためには、不織布は平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付け $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、透気度 (J I S P 8 1 1 7) 10 秒以下のものを用いることが好ましく、セパレータは平均膜厚 $15 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付け $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0017】

また、セパレータの平均膜厚は電池のエネルギー密度的に考えたとき薄い方がよく、このような観点からも $35 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、そのためには不織布の平均膜厚は $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、短絡を防止するという観点からセパレータが薄すぎるのは好ましくなく、 $15 \mu\text{m}$ 以上が好適であり、そのために不織布の平均膜厚は $10 \mu\text{m}$ 以上が好ましい。

【0018】

十分な電池特性を得るという観点から、セパレータには十分なイオン透過性も必要である。このような観点から、不織布のマクミラン数は 10 以下であり、マクミラン数 \times 平均膜厚は $200 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0019】

該不織布を構成する材料は特に限定されないが、ポリエチレン・ポリプロピレン等のポリオレフィン系材料、ポリエチレンテレフタレート・ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系材料、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアミド等を挙げることができ、これらを混合して用いてもよい。特に、ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンテレフタレートとポリオレフィン系材料の混合が好適である。また、不織布に用いる繊維の平均繊維径は $10 \mu\text{m}$ 以下が好適である。

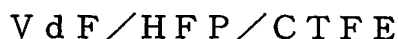
【0020】

該不織布は公知の方法により製造可能である。例えば、乾式法、スパンボンド法、ウォーターニードル法、スパンレース法、湿式抄造法、メルトブロー法等を挙げることができる。特に、均一で薄い不織布を得やすい湿式抄造法が好適である。

【0021】

本発明に用いる電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子は限定されるもので

はないが、例えばポリフッ化ビニリデン (PVdF)、PVdF共重合体、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 等を挙げることができ、これらを混合して用いることも可能である。この中でも特に、PVdFを主体とした有機高分子が製膜性、耐酸化還元性の観点から好適である。PVdFを主体とした有機高分子としては、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、パーフルオロメチルビニルエーテル (PFMV) 等の共重合体を挙げることができる。該共重合体の分子量としては重量平均分子量 (M_w) で100,000～1,000,000が好適である。共重合組成としては



$$\text{HFP} = 2 \sim 8 \text{ 重量\%}$$

$$\text{CTFE} = 1 \sim 6 \text{ 重量\%}$$

が特に好適である。

【0022】

該セパレータの製造法は特に限定されないが、例えば、該有機高分子を有機溶剤に溶解したドープを不織布に含浸させ、これを凝固浴（ドープの溶剤と水の混合液）に浸し、水洗乾燥するといった湿式製膜法により製造することが可能である。このとき、ドープ中へポリマーに対して貧溶媒に相当する相分離剤を加たり凝固浴の組成を調整することでセパレータの有機高分子層のモロロジーをコントロールすることが可能である。

【0023】

また、両面から同じ速度で凝固が起こるよう両面が凝固浴と接するように凝固浴に入れることでセパレータのモロロジー制御を容易にすることが可能である。ただし、上記のようなセパレータを用いただけでは確実に過充電防止機能は得られない。WO01/67536に記載した過充電防止機能は過充電時に負極表面に析出するリチウム種を介して発現されるものであるから、WO01/67536に記載したように正極中に含まれる総リチウム量が負極中へドープ可能なリチウム量より多くないと原理的に発現しないのだが、この機能を発現させるためには負極と正極の間に一定のリチウム量が必要であり、このリチウム量も踏まえ

てこの機能を有する電池を設計していく必要がある。すなわち、電気量換算した正極活物質中に含まれる総リチウム量を Q_p (mA h/mg)、正極中に含まれるリチウムのうち充放電反応に利用する電気量換算したリチウム量を Q_{pr} (mA h/mg)、電気量換算した負極中にドープ可能なりチウム量を Q_n (mA h/mg)、セパレータの過充電防止機能特性値を q_m (mA h/cm²) とし、正極活物質重量を W_p (mg/cm²)、負極活物質重量を W_n (mg/cm²) で表した時に

【0024】

【数3】

$$[\text{式1}] \quad Q_{pr}W_p < q_m + Q_nW_n < 1.3Q_pW_p$$

を満たすように各量を調整することで過充電防止機能が確実に発現する。

【0025】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、正極・負極の容量バランス及びセパレータ設計が重要であり、上記の【式1】を満たすようにリチウムイオン二次電池を設計することで過充電防止機能が有効に機能し、充電不良現象がないセルを得ることができる。加えて、サイクル特性を考慮すると $Q_{pr}W_p \leq Q_nW_n$ を満たす方がより好ましい。また、 $q_m + Q_nW_n \leq Q_pW_p$ を満たす方がより好ましい。というのは、この条件を満たす場合は確実に過充電防止機能が機能しており電池電圧は5V以上にはならず、電解液の分解も劇的に防止でき、過充電したセルを再び使用することも可能である。それに対し、 $Q_pW_p < q_m + Q_nW_n < 1.3Q_pW_p$ の領域は過充電防止機能の効果が十分でなく電解液分解反応も同時進行するが、有意に電解液分解反応を抑制するので過充電時の安全性確保には効果がある。しかし、 $q_m + Q_nW_n$ が $1.3Q_pW_p$ より大きくなると、過充電防止機能の効果はほとんど現れない。

【0026】

上記 Q_p は、正極を作用極としリチウム金属を対極及び参照極とした電気化学セルの充放電測定、及び正極活物質組成分析からの計算により求められる。ただし計算で求める場合は、 Q_p は正極中に含まれるリチウム量のうち電極反応（電子移動反応）を伴って正極から脱離可能な総リチウム量を示しているため、エレ

クトロンソースリミットキャパシティーについても考慮しなければならない。例えば、マンガ酸リチウムは Mn^{3+}/Mn^{4+} のレドックスを駆動力としてリチウムイオンを放出するので、 $Li_{1.135}Mn_{1.875}O_4$ の Q_p は 9.6×10^{-2} (mAh/mg) となる。

【0027】

Q_{pr} は、正極を作用極としリチウム金属を対極及び参照極とした電気化学セルの充放電測定より求めることができる。この測定では充電終止電圧を本発明のリチウムイオン電池の設定充電終止電圧より0.05V高い電圧とし、この電圧までの定電流・定電圧充電での充電容量を Q_{pr} とする。

【0028】

Q_n は、負極を作用極としリチウム金属を対極及び参照極とした電気化学セルの充放電測定より求めることができる。このときの条件は0Vカットオフの定電流充電とし、この測定で得られた初回充電容量を Q_n とする。

【0029】

上記 Q_p 、 Q_{pr} 及び Q_n を電気化学測定の方法で求めるときの電流密度は比較的低い方が好ましく、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下が適当である。

【0030】

上記の電気化学セルにおいて、電解液は通常のリチウムイオン二次電池に用いる非水電解液を用いればよい。

【0031】

W_p 、 W_n は正極及び負極からバインダーや導電助剤・集電体を分離して重量を測定する方法や電極の組成を分析する方法で求めることができる。

【0032】

セパレータの過充電防止機能特性値である q_m は、過充電防止機能を発現させるのに必要な負極正極間に存在するリチウム種の量であり、セパレータの特性値である。この q_m は以下のように測定される。 q_m は正極／セパレータ／銅箔と積層し、電解液にリチウムイオン二次電池に用いる非水電解液を用いた電気化学セル（例えばコイン型セルを用いる）により測定できる。このセルにおいて必ずしも銅箔でなくでもよく、リチウム析出の酸化還元電位においても安定でリチウ

ムが内部に挿入しない金属（例えばSUS等）であれば用いることができる。銅箔にリチウム金属が析出するようにセルに電流を流し、電圧降下または電圧振動、電圧上昇の停止が起こる電気量を測定し電極面積で割ることで q_m を求めることができる。測定精度の観点から、測定の際の電流密度は $2 \sim 4 \text{ mA/cm}^2$ が好ましい。また、測定時の電圧のサンプリングタイムは30秒以下が好ましい。

【0033】

本発明のリチウムイオン二次電池は前述のセパレータを用い〔式1〕を満たすように設計することが重要であるので、正極活物質は公知のリチウム含有遷移金属酸化物であれば用いることが可能である。すなわち、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等を用いることができる。当然、上記の概念を逸脱しない範囲でコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムの異種元素置換体も用いることは可能である。異種元素置換体とは、 LiMO_2 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物において、Mの組成は $1/3$ 以上はコバルトまたはニッケルであり、 LiM_2O_4 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物において、Mの組成は $1/3$ 以上はマンガンである。すなわち、 $\text{Li}(\text{M}_1\text{x}_1\text{M}_2\text{x}_2\text{M}_3\text{x}_3\cdots)\text{O}_2$ ($\text{M}_1=\text{Co}$ または Ni 、 M_2 、 $\text{M}_3\cdots$ はその他の元素) のとき、 $\text{x}_1 + \text{x}_2 + \text{x}_3\cdots = 1$ で $\text{x}_1 > 1/3$ であり、 $\text{Li}(\text{M}_1\text{x}_1\text{M}_2\text{x}_2\text{M}_3\text{x}_3\cdots)_2\text{O}_4$ ($\text{M}_1=\text{Mn}$ 、 M_2 、 $\text{M}_3\cdots$ はその他の元素) のとき、 $\text{x}_1 + \text{x}_2 + \text{x}_3\cdots = 1$ で $\text{x}_1 > 1/3$ である。

【0034】

特に本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質がマンガン酸リチウム及びニッケル酸リチウムのとき効果を発揮する。また、これらを混合して用いてもよい。ここで、ニッケル酸リチウムは LiNiO_2 で現され、マンガン酸リチウムは LiMn_2O_4 で現される一般的なものである。ただし前述のように、一部異種元素で置換されているものも本発明の概念を逸脱しない範囲で含むものとする。

【0035】

本発明のリチウムイオン二次電池の構成がマンガン酸リチウムやニッケル酸リチウムを正極活物質に用いたとき特に効果を発揮するのは以下の理由による。現

状では正極がコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 負極が黒鉛系材料で充電電圧が 4.2 V 使用のリチウムイオン二次電池系が一般的になっている。このときコバルト酸リチウムの Q_p は 0.278 mA h/mg であり、 Q_{pr} が 0.16 mA h/mg 程度であるので、その差 $Q_p - Q_{pr} = 0.118 \text{ mA h/mg}$ である。それに対し、同様な条件での $Q_p - Q_{pr}$ はマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) で 0.028 mA h/mg 、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) で 0.074 mA h/mg となる。 $Q_p - Q_{pr}$ が大きい方が [式 1] を容易に成立させるということは自明である。このため、コバルト酸リチウムを正極活物質に用いた場合、現状の電池設計でセパレータに W001/67536 のセパレータを単に用いるだけで過充電防止機能を得ることができた。しかし、ニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウムの場合は $Q_p - Q_{pr}$ が小さいためコバルト酸リチウムの場合と異なり、[式 1] を満たすように電極及びセパレータを選ぶ必要がある。

【0036】

現状のセパレータにポリオレフィン微多孔膜を用いたリチウムイオン二次電池はこのような過充電防止機能がないため負極表面にリチウム種が析出することは好ましくなく、極力リチウム種の析出を避けるために Q_{nw} が $Q_{pr} W_p$ に比べ若干大きめに設計されているのが一般的である。このことも、さらに過充電防止機能には好ましいことではなく、 $Q_p - Q_{pr}$ が大きいコバルト酸リチウムの場合は問題にならなかったが、 $Q_p - Q_{pr}$ が小さいマンガン酸リチウムやニッケル酸リチウムを正極活物質に用いる場合に過充電防止機能が有効に発現しない要因となっている。

【0037】

ニッケル酸リチウムの場合は、比較的 $Q_p - Q_{pr}$ が大きいので容易に設計可能であるが、マンガン酸リチウムは非常に小さいため設計の自由度が減る。このような場合はニッケル酸リチウムを混合することは効果的である。

【0038】

また、[式 1] を満たすように $Q_p - Q_{pr}$ が大きいコバルト酸リチウムを添加することも効果的であり、本発明の概念を逸脱するものではない。

【0039】

さらに、設定充電電圧の低いセル設計も $Q_p - Q_{pr}$ を大きくするという観点では1つの手段である。具体的には現在一般的な 4.2 V 充電仕様を 4.1 V 充電仕様にするだけでもかなり $Q_p - Q_{pr}$ を大きくすることができる。また、このとき $Q_n W_n$ も小さくすることが可能となる。故に [式1] を成立させやすくすることは自明であり、過充電防止機能は得やすくなる。

【0040】

また、 q_m を小さくするということが [式1] を成立させ過充電防止機能を得る重要な要素である。すなわち、 $0.1 \sim 1.5 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ の範囲が好適であり、さらに $0.1 \sim 1.0 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ の範囲が好適である。 $0.1 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ より小さくなると充電不良を起こしやすく好ましくない。 q_m はセパレータのモロホロジーに依存しており、目付けや膜厚だけでなくセパレータ製造条件や不織布の繊維径等で制御可能である。

【0041】

本発明のリチウムイオン二次電池に用いる負極及び正極は、一般に活物質とこれを結着し電解液を保持するバインダーポリマー及び集電体から構成される。負極活物質としてはリチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な材料であればよく、炭素系材料・シリコン系材料・スズ系材料等公知のものが好適に用いられる。特に炭素系材料が好ましく、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、セルロースなどの有機高分子を焼結したもの、コークス、ピッチを焼結したものや人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。正極活物質についてはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムに代表されるリチウム含有遷移金属酸化物が好適に用いられ、前述したようにニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウム及びこれらを混合した場合に特に本発明は好適である。上記正極活物質において異種元素置換体も本発明の概念を逸脱しない範囲に含まれる。

【0042】

バインダーポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、PVdF とヘキサフルオロプロピレン (HFP) やパーフルオロメチルビニルエーテル (PF

MV) 及びテトラフロロエチレンとの共重合体などのPVdF共重合体樹脂、ポリテトラフロロエチレン、フッ素ゴムなどのフッ素樹脂やスチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体などの炭化水素系ポリマーや、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド樹脂などを用いることができるがこれに限定されるものではない。また、これらは単独で用いても、2種類以上を混合しても用いても構わない。

【0043】

集電体として、正極は耐酸化性に優れた材料が用いられ、負極は耐還元性に優れた材料が用いられる。具体的には、正極集電体としてアルミニウム、ステンレススチールなどを挙げることができ、負極集電体としては銅、ニッケル、ステンレススチールを挙げることができる。また、形状については箔状、メッシュ状のものを用いることができる。特に、正極集電体としてはアルミニウム箔、負極集電体としては銅箔が好適に用いられる。

【0044】

導電助剤としては、カーボンブラック（アセチレンブラック）が好適に用いられるが、これに限定されるものではない。

【0045】

活物質、バインダーポリマー、導電助剤の配合比は、活物質100重量部に対してバインダーポリマーは3～30重量部の範囲が好ましく、導電助剤は0～10重量部の範囲が好ましい。

【0046】

上記のような電極の製造法は特に限定されるものではなく、公知の方法を採用することができる。

【0047】

本発明のリチウムイオン二次電池には、一般的なりチウムイオン二次電池に用いる非水系溶媒にリチウム塩を溶解したものを用いられる。

【0048】

具体的な非水溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（V

C)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(EMC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、スルフォラン、アセトニトリル等を挙げることが出来る。前記非水溶媒は、単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。特に、PC、EC、 γ -BL、DMC、DEC、MECおよびDMEから選ばれる少なくとも1種以上の溶媒が好適に用いられる。

【0049】

この非水溶媒に溶解するリチウム塩としては、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六弗化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウ四弗化リチウム(LiBF₄)、六弗化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフロロスルホン酸リチウム(CF₃SO₃Li)、リチウムパーフロロメチルスルフォニルイミド[LiN(CF₃SO₂)₂] およびリチウムパーフロロエチルスルフォニルイミド[LiN(C₂F₅SO₂)₂] 等が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、これらを混合して用いても構わない。溶解するリチウム塩の濃度としては、0.2～2M(モル/L)の範囲が好適に用いられる。

【0050】

本発明のリチウムイオン二次電池はフィルム外装型、円筒型、角型、コイン型等あらえる形態において実施可能である。また、これらリチウムイオン二次電池の製造法は公知の方法が好適に用いられる。

【0051】

【実施例】

以下、実施例にて本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0052】

【実験例1】

以下の実験例1は[式1]について詳細な検討をする目的で実施している。

【0053】

【セバレータ】

「マクミラン数の測定法」

20 mm ϕ の SUS 電極間に電解液を含浸させた不織布を挟み 10 kHz における交流インピーダンスを測定し、イオン伝導度を算出した。この値で、別途伝導度計にて測定された電解液のみのイオン伝導度を割ることでマクミラン数を求めた。ここで、測定温度は 25℃ とし、電解液は 1M LiBF₄ EC/PC (1/1 wt.) とした。

【0054】

「qm の測定法」

以下の電極の作製で記述する方法にて、集電体はアルミ箔とし LiCoO₂ : PVdF : アセチレンブラック = 89.5 : 6 : 4.5 の組成で目付け 23 mg/cm² (電極層)、密度 2.8 g/m³ (電極層) である正極を作製した。この正極 (ϕ 14 mm)、銅箔 (ϕ 15 mm)、セパレータ (ϕ 16 mm) を用いて、正極/セパレータ/銅箔となるようなコイン型セル (CR2032) を作製した。(実効電極面積 : 1.54 cm²) ここで電解液には 1.2M LiPF₆ EC/DEC/EMC (3/5/2 wt.) を用いた。このセルへ、銅箔上に金属リチウムが電析するように電流密度 3 mA/cm² にて通電した。このとき電圧降下、電圧振動または電圧上昇の停止が開始される電気量を測定し、これを電極面積で割ることで qm を求めた。

【0055】

「セパレータの作製」

(セパレータ A)

主繊維には繊度 0.11 d tex の PET 短繊維 (帝人株式会社製) を用いた。バインダー繊維には繊度 1.21 d tex の PET 短繊維 (帝人株式会社製) を用いた。これら主繊維とバインダー繊維を 6 : 4 の割合で混合し湿式抄造法にて平均膜厚 17.3 μ m、目付 14.0 g/m² の不織布を得た。この不織布のマクミラン数は 4.2 であり、マクミラン数 \times 平均膜厚は 72.7 であった。また、透気度 (JIS P8117) は 0.01 秒であった。

【0056】

フッ化ビニリデン : ヘキサフロロプロピレン : クロロトリフロロエチレン = 9

2. 2 : 4. 4 : 3. 4 (重量比)、重量平均分子量 $M_w = 41$ 万であるPVdF共重合体を、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)と平均分子量400のポリプロピレングリコール(PPG-400)の6/4(重量比)混合溶媒に60℃で共重合体濃度12重量%になるように溶解し製膜用ドープを調整した。得られたドープを上記不織布に含浸塗布後、溶媒濃度40重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗・乾燥を行って不織布補強型セパレータを得た。このセパレータの平均膜厚は28.6 μm 、目付は20.5 g/m^2 であった。このセパレータの透気度(JIS P8117)は29.1秒であった。また、 q_m は1.15 $\text{mA h}/\text{cm}^2$ であった。

【0057】

(セパレータB)

主繊維には織度0.11 d t e xのPET短繊維(帝人株式会社製)を用いた。バインダー繊維には織度0.77 d t e xで芯部分がPP、鞘部分がPEからなる芯鞘型短繊維(大和紡株式会社製)を用いた。これら主繊維とバインダー繊維を1:1の割合で混合し湿式抄造法にて平均膜厚20.1 μm 、目付12.0 g/m^2 の不織布を得た。この不織布のマクミラン数は9.6であり、マクミラン数 \times 平均膜厚は193であった。また、透気度(JIS P8117)は0.01秒であった。

【0058】

フッ化ビニリデン:ヘキサフロロプロピレン:クロロトリフロロエチレン=9.2.2:4.5:3.5(重量比)、重量平均分子量 $M_w = 41$ 万であるPVdF共重合体を、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)とトリプロピレングリコール(TPG)の7/3(重量比)混合溶媒に60℃で共重合体濃度12重量%になるように溶解し製膜用ドープを調整した。得られたドープを上記不織布に含浸塗布後、溶媒濃度50重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗・乾燥を行って不織布補強型セパレータを得た。このセパレータの平均膜厚は24.7 μm 、目付は17.6 g/m^2 であった。このセパレータの透気度(JIS P8117)は20.5秒であった。また、 q_m は0.40 $\text{mA h}/\text{cm}^2$ であった。

【0059】

上記作製したセパレータ A 及び B の特性、用いた不織布の特性を表 1 にまとめる。

【0060】

[電極]

「正極」

正極活物質粉末 89.5 重量部とアセチレンブラック 4.5 重量部、PVdF の乾燥重量が 6 重量部となるように、6 重量%の PVdF の N-メチルピロリドン (NMP) 溶液を用い、正極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔上に塗布乾燥後プレスし正極を作製した。

【0061】

ここで正極活物質は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 及び LiNiO_2 と LiMn_2O_4 の混合系で実施した。また、 LiNiO_2 と LiMn_2O_4 の混合系は混合比 (重量比) $\text{LiNiO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4=3/7$ 、 $5/5$ 、 $7/3$ とした。さらに、それぞれの系で表 2 に示すような活物質重量 W_p となるように正極を作製した。

【0062】

「 Q_p 」

Q_p は LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 の組成から計算して求めた。すなわち、 $Q_p\text{ (mAh/mg)}=0.278\text{ (LiCoO}_2\text{)}$ 、 $0.278\text{ (LiNiO}_2\text{)}$ 、 $0.148\text{ (LiMn}_2\text{O}_4\text{)}$ である。また、混合系 ($\text{LiNiO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$) については、その重量比より比例計算し、 Q_p を求めた。

【0063】

「 Q_{pr} 」

上記作製した正極を用いてリチウム箔を対極としたコイン型セル (CR2032) を作製し、電流密度 0.5 mA/cm^2 で 4.25 V まで定電流・定電圧充電 (電流値 $10\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ で終止) を実施し、そのときの充電容量 ($Q_{pr}W_p$) を活物質重量 (W_p) で割ることで Q_{pr} を求めることができる。なお、こ

のセルではセパレータにポリオレフィン微多孔膜（セルガード#2400：セルガード社製）を用い、電解液には1.2M LiPF₆ EC/DEC/EMC（3/5/2wt.）を用いた。

【0064】

表2には上記の方法で得た $Q_p W_p$ 、 $Q_{pr} W_p$ を示す。

【0065】

「負極」

負極活物質としてメゾフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB：大阪瓦斯化学）粉末87重量部とアセチレンブラック3重量部、PVdFの乾燥重量が10重量部となるように、6重量%のPVdFのNMP溶液を用い、負極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ18 μ mの銅箔上に塗布乾燥後プレスし負極を作製した。

【0066】

表3に示すような活物質重量 W_n となる負極を作製した。

【0067】

「 Q_n 」

上記作製した負極を用いてリチウム箔を対極としたコイン型セル（CR2032）を作製し、電流密度0.1mA/cm²で0Vまで定電流充電を実施し、そのときの充電容量（ $Q_n W_n$ ）を活物質重量（ W_n ）で割ることで Q_n 求めることができる。なお、このセルではセパレータにポリオレフィン微多孔膜（セルガード#2400：セルガード社製）を用い、電解液には1.2M LiPF₆ EC/DEC/EMC（3/5/2wt.）を用いた。

【0068】

表3には上記の方法で得た $Q_n W_n$ を示す。

【0069】

「コイン型電池での評価」

「コイン型電池の作製」

上記に示したセパレータ、正極、負極を用いて以下のようにコイン型電池（CR2032）を作製した。正極を ϕ 14mm、負極を ϕ 15mm、セパレータを

φ 16 mmに打ち抜き、これらを正極／セパレータ／負極と重ねた。電解液をこれに含浸し、電池ケースに封入した。ここで、電解液には1.2 M LiPF₆ EC／DEC／EMC (3／5／2 wt.) を用いた。

【0070】

セパレータ、正極、負極の組み合わせは表4に示す。また、前述の測定結果をもとに計算した Q_{prWp} 、 $q_m + W_n Q_n$ 、 Q_{pWp} 、 $1.3 Q_{pWp}$ の値もあわせて示す。

【0071】

[評価1]

作製したコイン型セルについて、 Q_{prWp} 基準で0.2 Cとなる電流密度にて4.2 Vまで定電流・定電圧充電（充電終止条件：10 μA / cm²）、同じ電流密度で2.75 Vカットオフの定電流放電を実施した。結果を表4に示す。このとき、過充電防止機能早期発現により充電終止条件を満たさなかったセルを充電不良とみなし×とした。また、充電終止条件を満たし、初回充放電効率が85%以上得られたセルを充電不良なしとみなし○とした。

【0072】

[評価2]

作製したコインセルについて、 Q_{prWp} 基準で1 Cとなる電流密度にて Q_{prWp} に対して1000%の電気量を充電する過充電を実施した。結果を表4に示す。このとき図1に示すように電圧が5 V以下の領域で定常となっているものを◎とした。また、図2のように電圧の振動が観察され過充電防止機能が確認できるが、振動が大きく5 Vを超えたり、途中から振動がなくなったりしているものを○とした。また、図3のように全く電圧の振動が観察されず5.5 V程度になってしまったものを×とした。

【0073】

【表 1】

	不織布				セパレータ			
	平均膜厚 μm	目付け g/m^2	透気度 秒	マクミラン数	平均膜厚 μm	目付け g/m^2	透気度 秒	qm mAh/cm^2
セパレータA	17.3	14.0	0.01	4.2	28.6	20.5	29.1	1.15
セパレータB	20.1	12.0	0.01	9.6	24.7	17.6	20.5	0.40

【0074】

【表 2】

	活物質	Wp mg/cm^2	QpWp mAh/cm^2	QprWp mAh/cm^2
Co-1	LiCoO_2	1.9	0.53	0.29
Co-2		9.1	2.53	1.41
Co-3		20.5	5.70	3.18
Ni-1	LiNiO_2	4.4	1.23	0.88
Ni-2		7.1	1.96	1.41
Ni-3		15.9	4.42	3.18
Mn-1	LiMn_2O_4	7.4	1.09	0.88
Mn-2		34.2	5.06	4.10
Mn-3		45.4	6.72	5.45
Ni/Mn-1	$\text{LiNiO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4=3/7$	22.0	4.11	3.17
Ni/Mn-2	$\text{LiNiO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4=5/5$	22.0	4.69	3.52
Ni/Mn-3	$\text{LiNiO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4=7/3$	22.0	5.26	3.87

【0075】

【表 3】

	Wn mg/cm^2	QnWn mAh/cm^2
N-1	0.9	0.30
N-2	2.7	0.90
N-3	4.6	1.50
N-4	9.7	3.20
N-5	12.4	4.10
N-6	16.7	5.50
N-7	10.9	3.60
N-8	11.8	3.90

【0076】

【表 4】

No.	セパレータ	正極	負極	$Q_p W_p$ mAh/cm ²	$q_m + Q_n W_n$ mAh/cm ²	$Q_p W_p$ mAh/cm ²	$1.3 Q_p W_p$ mAh/cm ²	評価1	評価2
1	A	Co-1	N-1	0.29	1.45	0.53	0.69	○	×
2	A	Co-2	N-3	1.41	2.65	2.53	3.23	○	○
3	A	Co-3	N-4	3.18	4.35	5.70	7.41	○	◎
4	B	Co-2	N-3	1.41	1.90	2.53	3.23	○	◎
5	A	Ni-1	N-2	0.88	2.05	1.23	1.60	○	×
6	B	Ni-1	N-2	0.88	1.3	1.23	1.60	○	○
7	B	Ni-2	N-3	1.41	1.9	1.96	2.55	○	◎
8	A	Ni-3	N-4	3.18	4.35	4.42	5.75	○	◎
9	A	Mn-1	N-2	0.88	2.05	1.09	1.42	○	×
10	B	Mn-1	N-2	0.88	1.30	1.09	1.42	○	○
11	A	Mn-2	N-5	4.10	5.25	5.06	6.58	○	○
12	B	Mn-2	N-5	4.10	4.50	5.06	6.58	○	◎
13	A	Mn-3	N-6	5.45	6.65	6.72	8.74	○	◎
14	A	Ni/Mn-1	N-4	3.17	4.35	4.11	5.34	○	○
15	A	Ni/Mn-2	N-7	3.52	4.75	4.69	6.10	○	○
16	A	Ni/Mn-3	N-8	3.87	5.05	5.26	6.84	○	◎
17	B	Ni/Mn-1	N-4	3.17	3.60	4.11	5.34	○	◎
18	B	Mn-2	N-7	4.10	4.00	5.06	6.58	×	—
19	B	Mn-2	N-6	4.10	5.90	5.06	6.58	○	○
20	A	Mn-2	N-6	4.10	6.65	5.06	6.58	○	×

【0077】

表4より、 $Q_p W_p < q_m + Q_n W_n$ の条件を満たすものは充電不良がなく充電可能であるが、セル18（負極容量／正極容量＝0.88）のようにこの条件を逸脱すると充電ができないことが分かる。また、 $q_m + Q_n W_n < Q_p W_p$ の条件を満たすセルは好適に過充電防止機能が発現され、 $Q_p W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p$ の条件を満たすものは過充電防止機能が完全ではないが電解液の分解を有意に遅れさせるようには機能することが分かる。それに対し、 $q_m + Q_n W_n > 1.3 Q_p W_p$ となると過充電防止機能の効果は有意に確認されなくなることが分かる。以上の結果より、【式1】を満たすようにセルを設計することで、充電不良がなく過充電防止機能が有するセルが得られることが示された。

【0078】

また、 q_m の小さいセパレータはセル設計を容易にすることは【式1】から自明なことではあるが、セパレータAとセパレータBの比較からこのことも示されている。

【0079】

【発明の効果】

以上詳述してきたように、[式1] $Q_p r W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p$ を満たす設計をすることで効果的に過充電が防止され、さらに充電不良を起こすことがないため、過充電に対して安全性が高く実用的なリチウムイオン電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

評価2において◎となる過充電時電圧変化の参考図。

【図2】

評価2において○となる過充電時電圧変化の参考図。

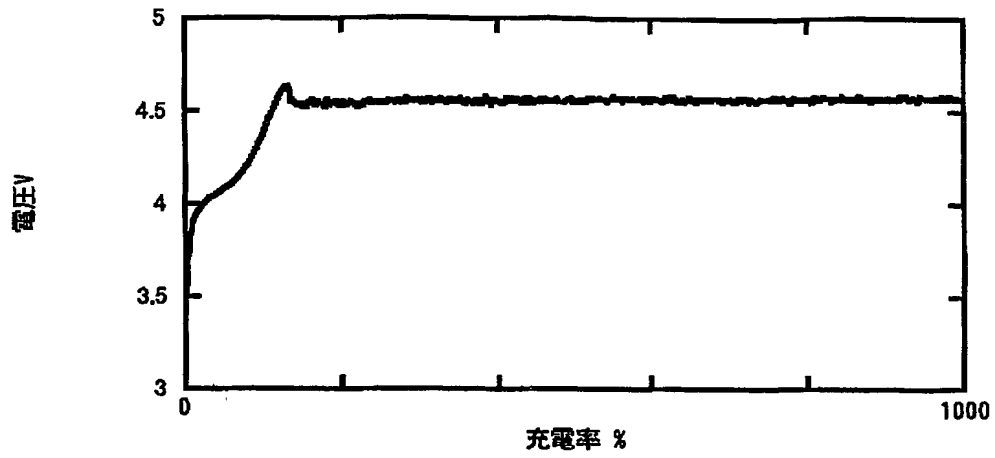
【図3】

評価2において×となる過充電時電圧変化の参考図。

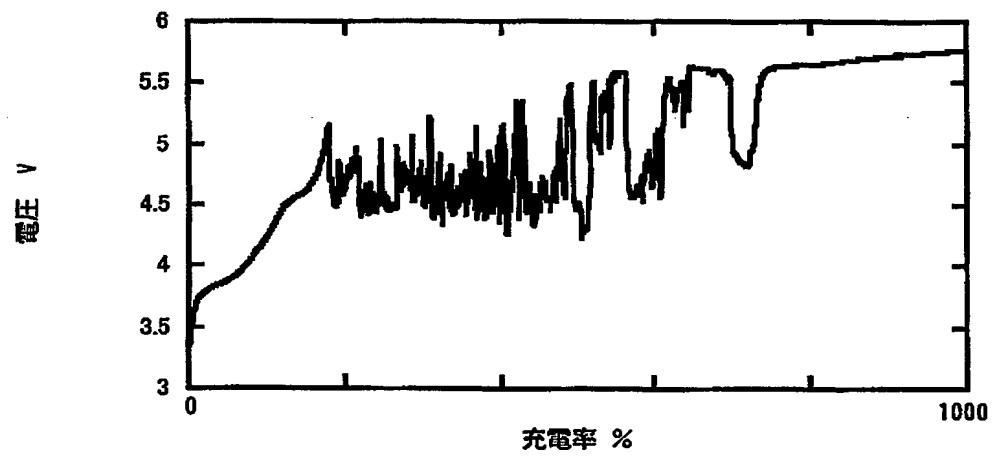
【書類名】

図面

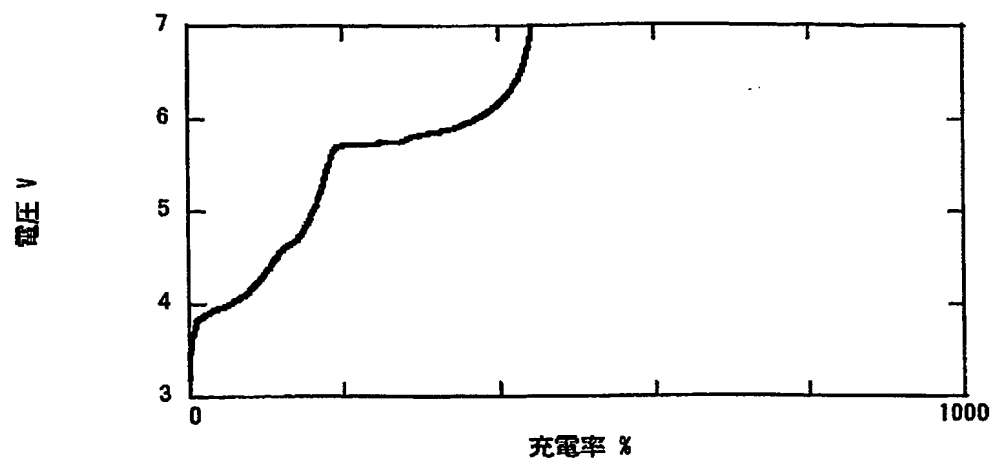
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池の過充電時の安全性とりわけ、コバルト酸リチウムに比べ総リチウム含有量に対する充放電に用いるリチウムの割合が高いニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウムを正極活物質として用いた場合の、過充電時の安全性確保。

【解決手段】 正極活物質中に含まれる総リチウム量を電気量換算したものを Q_p (mA h/mg)、正極中に含まれるリチウムのうち充放電反応に利用する電気量換算したリチウム量を Q_{pr} (mA h/mg)、負極中にドーブ可能なリチウム量を電気量換算したものを Q_n (mA h/mg)、セパレータの過充電防止機能特性値を q_m (mA h/cm²)とし、正極活物質重量を W_p (mg/cm²)、負極活物質重量を W_n (mg/cm²)とした時、次式で表される関係式を満たすリチウムイオン二次電池を提供する。

$$Q_{pr} W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p$$

【選択図】 図1

特願2002-241905

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏 名

帝人株式会社